



TITLE:

RB_2C_2(R:希土類金属)の物性(I.
Sm,Yb化合物系,価数揺動状態の総
合的研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

笠谷, 光男; 根岸, 賢司; 播磨, 尚朝; 劉, 博; 糟谷, 忠雄

CITATION:

笠谷, 光男 ...[et al]. RB_2C_2(R:希土類金属)の物性(I. Sm,Yb化合物系,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1984, 42(6): 11-16

ISSUE DATE:

1984-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91436>

RIGHT:

RB_2C_2 (R: 希土類金属) の物性

東北大学理学部

笠谷光男 根岸賢司 橋本尚朝
劉博 糟谷忠雄

§ 1. 序

エネルギーギャップを伴う価数揺動物質として注目され、吾々がその先駆的役割を果した SmB_6 に関しては一回の本研究会(飯坂)で詳細を報告した。その時更に痛感したことは、同様の振舞を示す他の例証があまりにも少なく、普遍的な概念の確立には新たな物質の探索とその物性の測定及び比較検討の必要性があるということである。吾々は YbB_{12} がこの目的に適う最も簡単な系として注目し、二回の本研究会(伊豆)でバンド計算及び実験結果を速報し、今回の研究会でも伊賀等によって詳細を報告がある。 YbB_{12} と並行して RB_2C_2 (R: 希土類金属) の物性も RB_6 型化合物との終極的な興味がある所である。 RB_2C_2 型化合物の結晶構造は1980年 Bauer 等¹⁾ によって決定され、焼結体による磁性及び伝導の測定結果は阪大の堀川グループによって発表されている²⁻³⁾。吾々はバンド構造の計算及び一部単結晶による TmB_2C_2 , SmB_2C_2 , YbB_2C_2 の物性を本研究会で報告する。

§ 2. 結晶構造、格子定数、試料作製

図1に Bauer 等によって決定された RB_2C_2 の結晶構造を示す。大及び小の白丸は各々 R 及び B を表わし、黒丸は C を示す。R は立方対称の位置にある。C は B で置換し、更に2つの B を C 軸方向に附加することにより RB_6 の結晶構造となる。 a/a_c は略2であり格子定数及び体積 (V) の R 依存性の詳細を図2に示す。a に比して c の方がはるかに R 依存性が大さうなのが特徴である。

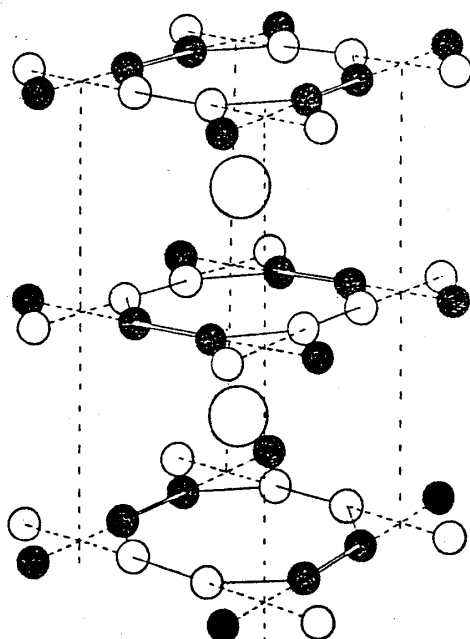


図1

この図から明らかなように、殆どどの RB_2C_2 に於て R が +3価となり、 EuB_2C_2 及び YbB_2C_2 に於て

のみ希土類金属が +2 価あるという価数揺動状態を示すことが予想される。 EuB_2C_2 と YbB_2C_2 の物理的性質は試料作製の困難さから堀川グループに於ても測定されてはいない。

試料作製は次の二段階の手続きを経て行われる。

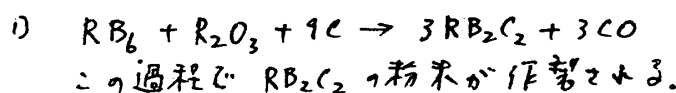
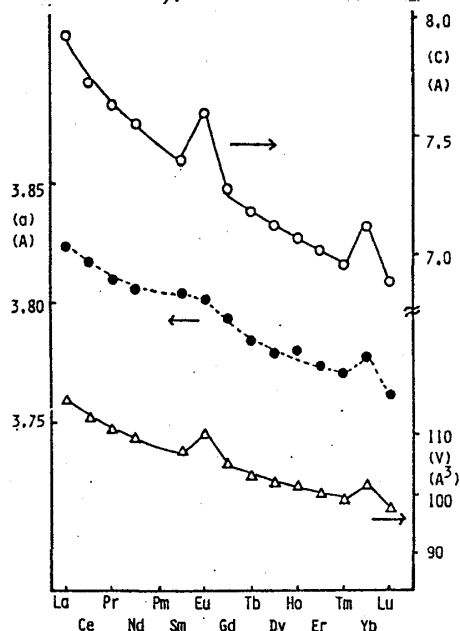


図2 2) この粉末をアーク炉あるいは高周波炉で結晶化する。



§3 バンド構造

LaB₂C₂ のバンド構造を LaB₆⁴⁾ と同様, APW 法を用いて計算した。出発のポテンシャルとして中性の La(Xe, 5d¹6s²), B(He, 2s²2p¹), C(He, 2s²2p²) をとった。バンド計算は La(5p⁶5d¹6s²), B(2s²2p¹), C(2s²2p²) (単位胞当たり 2 分子を含むので計 46 々) に対して行, 仮 (Frozen Core 近似)。計算は途中であり self-consistent な結果には未だ相当の計算を要するが, しかし大抵把握可能なバンド構造に関する知見は得ることが出来る。以下近傍のバンド構造を図示する。この計算より次に掲げる情報を得ることが出来た。

- 1) RB₆ と異なり RB₂C₂ に対しては R が R³⁺, R²⁺ いずれの場合も金属となる。
- 2) m^{*} は C 面内より C 軸方向の方がより小さい。

- 3) バンドを形成することに伴う電子の移動は, APW 球内の電子数の見積り

* Starting potential 10 ⁵	* Final potential 10 ⁵
La 57.867	La 56.957
2B 7.046	2B 7.383
2C 7.202	2C 7.820

より La から B, C に流れていることがわかる。この結果より La は +0.91 価, B 及び C はそれぞれ -0.17, -0.31 価となる。

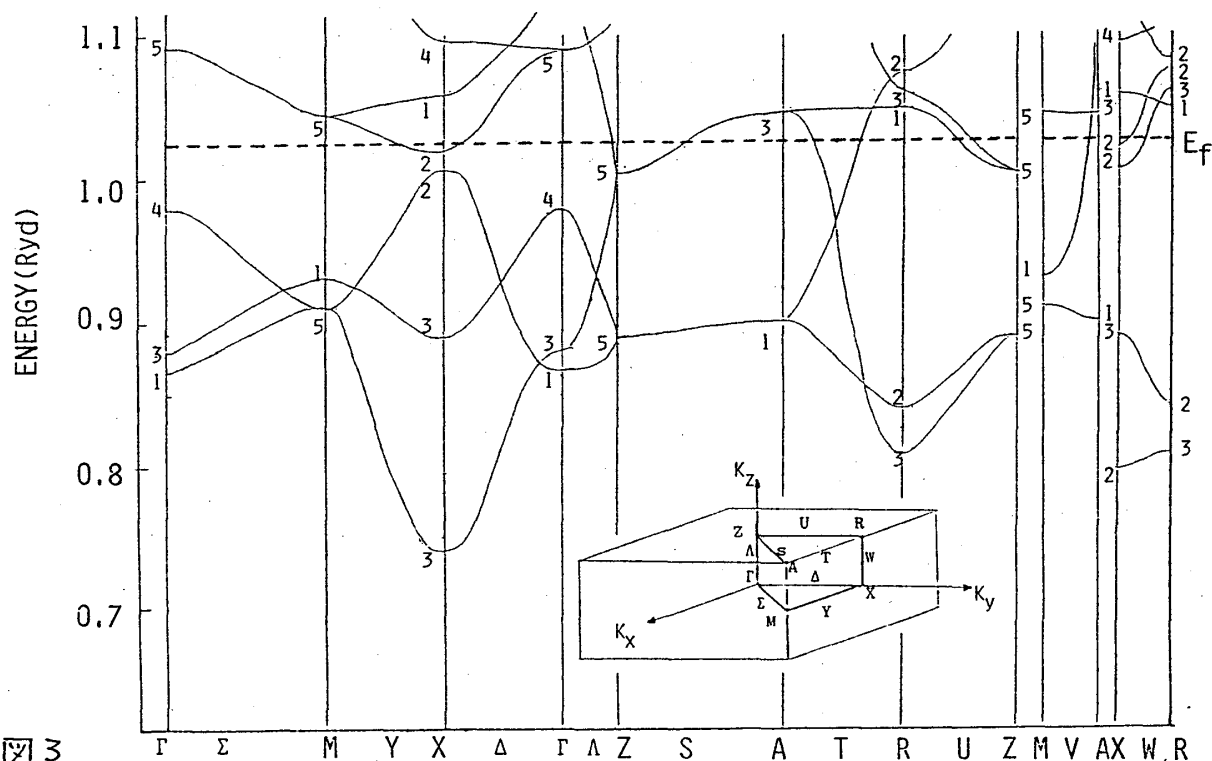


図 3

§4 実験結果

4-1 SmB_2C_2

SmB_2C_2 中の Sm の価数は格子定数(図2)より +3 価と考えられる。これを直接確かめる目的で、先ず L_{III} 吸収の実験を中井俊一氏(宇都宮大・工)に依頼して測定した(図4)。 Sm が典型的な +3 価である Sm_2O_3 及び価数混合状態の Sm_3Se_4 ($\text{Sm}^{2+}:\text{Sm}^{3+} = 1:2$) との比較より SmB_2C_2 に於ては Sm イオンが殆んど +3 価であることが明らかである。

Sm^{3+} は $4f^5$ であり $^6\text{H}_{5/2}$ の Kramers ion である。結晶場の有無に拘わらず磁気的秩序がない場合、帯磁率は低温で χ_2 -リクイズ型の発散を示す。図5に帯磁率の温度変化を示す。50°K 近く broad のピークをもち、20°K 以下で再び増加する。20°K 以下の増加は材料依存性があり不純物によるものと考えられる。帯磁率からは磁気的秩序状態の存在を察するが YbB_2 と類似の価数揺動の可能性も、単結晶 ($2 \times 2 \times 0.3 \text{ nm}^3$) による電気抵抗 (I_⊥C) の測定を行って確かめた(図6)。電気抵抗はバンド計算から予想される通り金属的であるが 50°K と 25°K に折れ曲りが観測される。前者の温度は帯磁率のピークの温度とよく対応する。更に比熱の測定を行い 50°K の異常の起因を確かめた(図7)。比熱は 51°K に鋭いピークをもち後述するエントロピーの計算より磁気的秩序状態の存在が確定的である。尚電気抵抗の低温側 (25°K) の異常に対応して比熱の測定に於ても 23.4°K に小さなピークが観測された。磁気秩序の再配列、その他の可能性があるが詳細は今後の研究を待たねばならない。

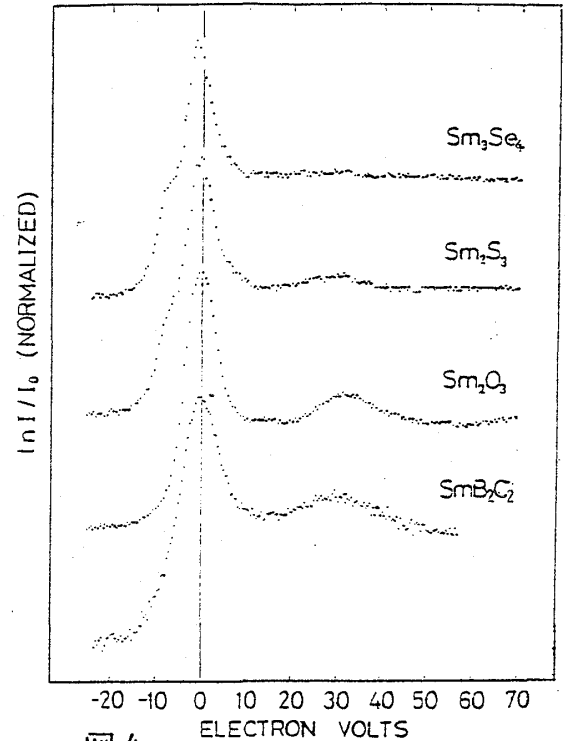


図4

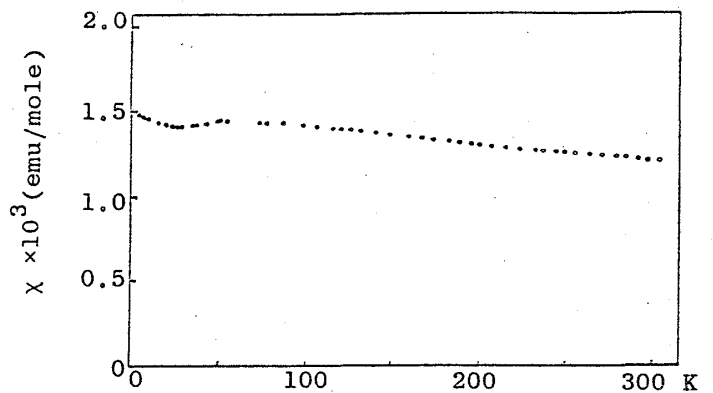


図5

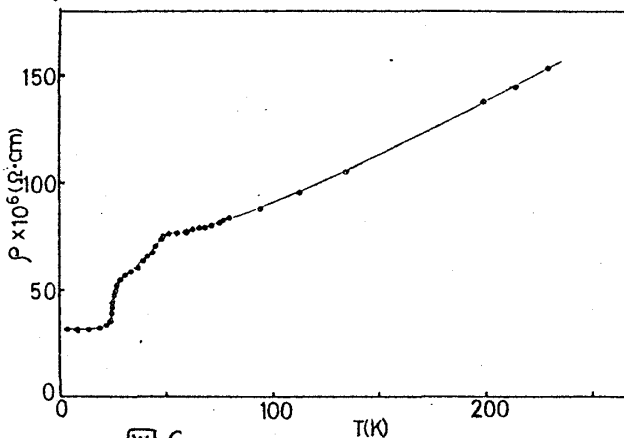


図6

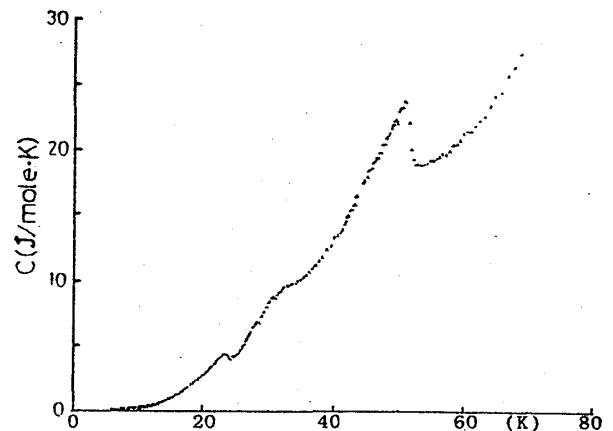


図7

4-2 TmB_2C_2

Tm^{3+} は $4f^{12}$ であり基底状態は 4H_6 ($g_J = 7/6$) である。 TmB_2C_2 の帯磁率 χ の温度変化を図8に示す。塩化ジルコニウムの測定結果とよく一致しており高温側ではモーリブデン則による χ の値も自由イオンの $g_J \sqrt{J(J+1)} = 7.6 \mu_B$ に近い値を示す。このより TmB_2C_2 は 17.8 K にネール点をもつ反強磁性体であることは明らかであり電気抵抗の測定でもネール点で異常が観測される(図9)。

吾々は TmB_2C_2 の磁気秩序状態に於て磁気異方性に興味があり、 T_N 以下 (4.2 K) の磁化曲線を 90 kOe で測定した。多結晶の測定結果を図10に示す。この磁化曲線は、磁気異方性が交換相互作用に比べて非常に大きい ($H_A \gg H_E$) 場合の粉末磁化曲線とよく一致している。飽和磁化の値は 90 kOe で $2.8 \mu_B$ であり異方性がない場合の飽和磁化 $g_J J = 7 \mu_B$ に比べて極端に小さく大旨 $g_J J/3$ であることも一軸異方性が非常に大きいことを示唆している。次章で磁気異方性の起因について示す。 TmB_2C_2 の 4.2 K ~ 30 K の比熱測定の結果を図11に示す。ネール点で入型の大きな比熱のピークをみ出し (エントロピーについては後述) 17.8 K がネール点であることを表わす。低温側の比熱のピーク起因は現在不明である。

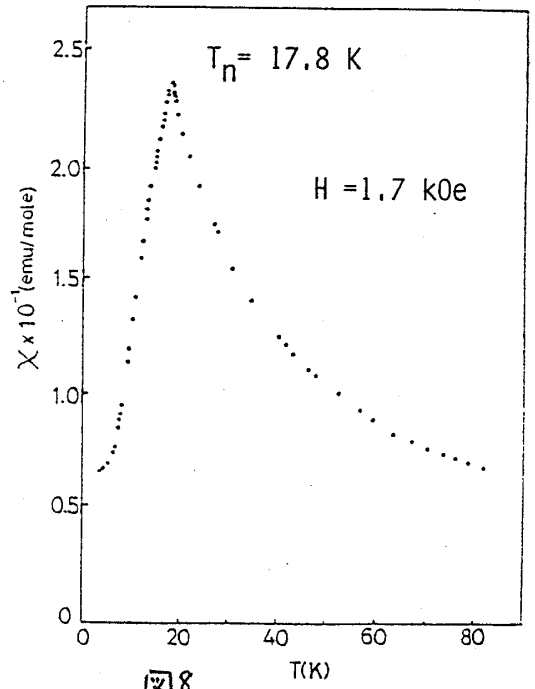


図8

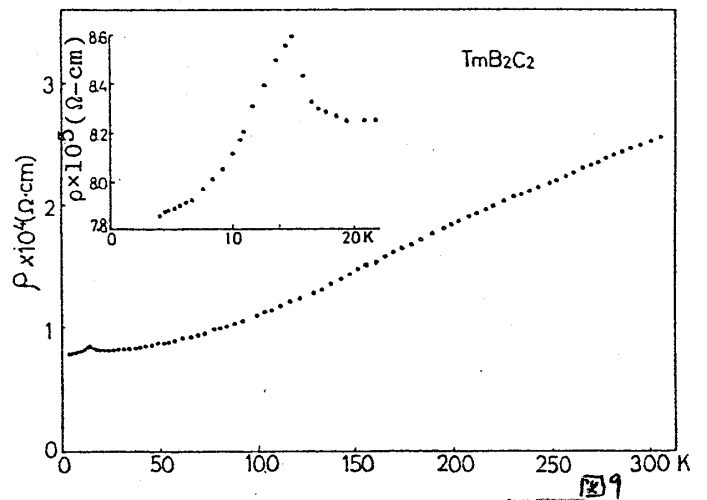


図9

4-3 YbB_2C_2
予備実験により
が $Yb^{2+}(S.)$
から期待される
反磁性は極端
に異なり常磁
体的な温度変化
を示す。価数換
算の可能性が
あり現在LIII
吸収の実験を
準備中である。

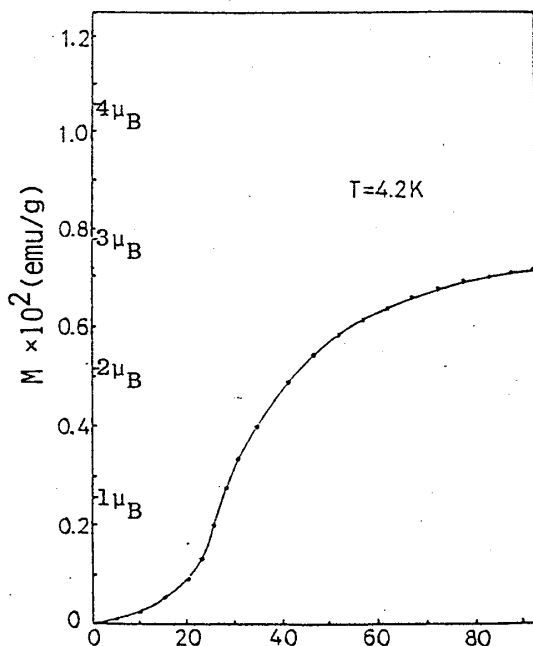


図10

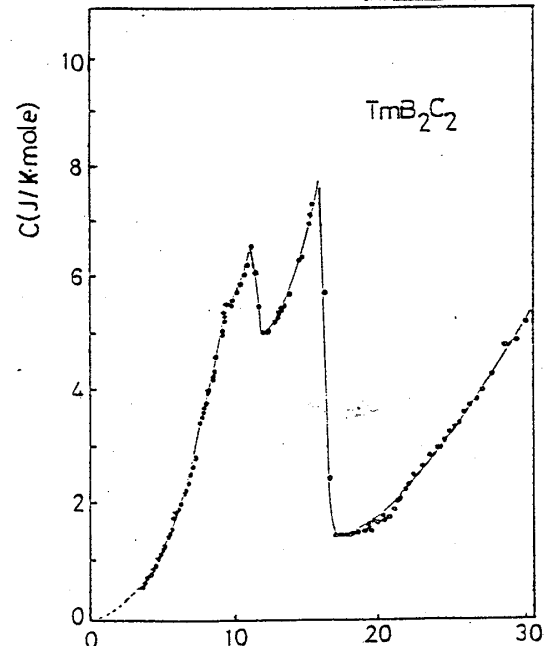


図11

§5 考察

TmB_2C_2 の項で述べた如く RB_2C_2 に於ては一般に強い磁気異方性が期待される。これは希土類金属の場合と同様、結晶場によるものと考へられる。結晶場の起因として

1) 周りの実電荷によるフーロン相互作用 2) Intraatomic な $d-f$ フーロン 3) $p-f$ mixing 等が考へられるが、ここに

は簡単の爲に実電荷モデルによる結晶場を計算してみる。R, B, C に対する実電荷の値はバンド計算から得られた値を用いることにする。

SmB_2C_2 に対する計算結果を図12に示す。 Sm は正対称の位置にあり、 $J=5/2$ の6重縮退は 3_f の2重縮退に分裂する。図には量子化の方向をC軸にとった場合のeigen vectorの値も記されている。6次の結晶場の寄りはなく、4次の寄りが極く

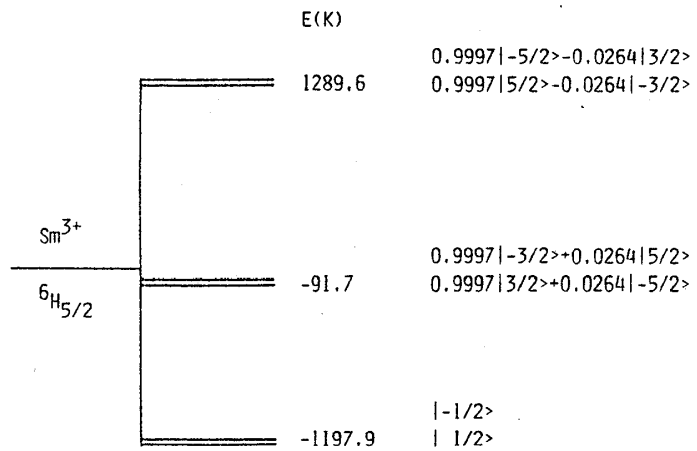


図12

わずかである。従つて2次の結晶場によつて RB_2C_2 の eigen vector が殆んど決まることになる。固有値の大きさが明らかなように非常に大きな一軸性の磁気異方性が実電荷モデルでも期待される。参考までに図12から計算される SmB_2C_2 の帯磁率の異方性を図13に実線を示す。

結晶場には 2), 3) の寄りが加はれ、1) の寄りは1)を打消す方向にはたらく。従つて実際のエネルギーレベルは図12の逆の場合もありうる。

TmB_2C_2 に於て高温の帯磁率が殆んど自由イオンで記述出来、order状態では一方向にのみ $J=7/2$ のモーメントが発生していることを考へるとエネルギーレベルの逆転の事が現実的である。

PrB_2C_2 で二重項が基底状態になつてゐることもこれを裏付ける(等価演算子法に於て係数 α は Sm, Tm で正、 Pr は負であることを注意)。

図13にはエネルギーレベル逆転の場合の帯磁率の異方性が破線で記入してある。単結晶による帯磁率の異方性の測定が待たれる。さて次に個々の物質について簡単に考察を加えておく。 TmB_2C_2 の磁性は前述の如く基底状態が $| \pm 6 \rangle$ の二重項の描像で大旨説明出来ると考へられる。二重項が基底状態になつてゐる実験的裏付けとして比熱測定から得られるエントロピーがある。

T_N 以上の比熱を格子比熱として差し引くと T_N 以下の比熱より $S = R \ln 1.9$ が求まる(低温側1のピークを除くと $R \ln 1.5$)。これは $R \ln 13$ に比べてはるかに小さい($\sim 1/4$)。 RB_2C_2 の磁性に関する参照系として TmB_2C_2 が重要な役割を果すことになる。

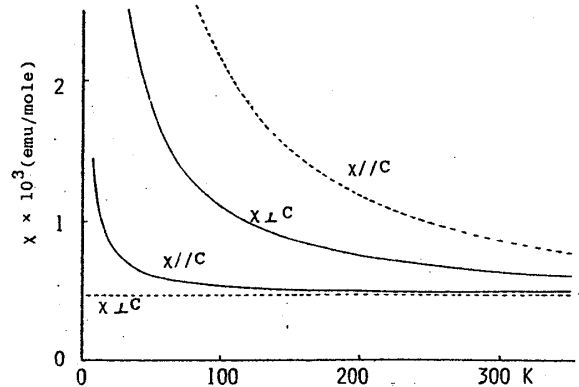


図13

SmB_2C_2 は 50 K にネール転移をもち、比熱測定から求めた T_N 以下のエントロピーは $S = R \ln 15$ と求まる (図 14)。格子比熱の差から若干の誤差を生ずるが二重項が基底状態であることは間違いない。 SmB_2C_2 が他の RB_2C_2 の磁性と異なる点はネール転移に於ける帯磁率のピークが非常に小さいことである²⁾。高温に於ても結晶場の両極端を想定して求めた帯磁率 (多結晶であるので $\chi = (2\chi_{\perp}C + \chi_{\parallel}C)/3$) や自由イオンによる帯磁率よりも大きな値を示し温度変化も緩やかである。これらの現象は交換相互作用を考慮して説明がなされるのか、現在検討中である。 YbB_2C_2 は研究がスタートしたばかりである。価数揺動の可能性のある物質であり、今後精力的に実験を進める予定である。

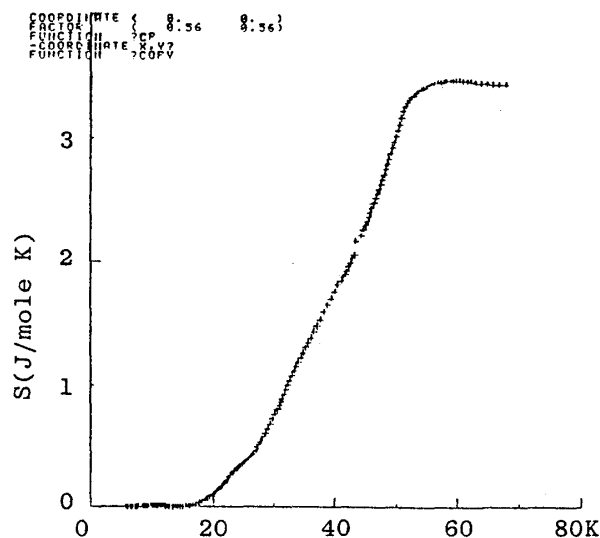


図 14

References:

- 1) J. Bauer and O. Bars, Acta Cryst. B36(1980)1540.
- 2) T. Sakai, G. Adachi and J. Shiokawa, Solid State Commun.40(1981)445.
- 3) T. Sakai, G. Adachi and J. Shiokawa, J. Less-Common Met.84(1982)107.
- 4) A. Hasegawa and A. Yanase, J. Phys. F 7(1977)1245.